Ueber die elektr. Leitfähigkeit der festen und geschmolzenen Silber-, :: Thallo- und Cadmiumhaloide ::

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Erich Lorenz

aus **Koberwitz** in Schlesien.

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann.
1913.

Referent: Prof. Dr. Tubandt.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544727_0114

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 7

II. Versuchsanordnung 12

III. Ergebnisse der Messungen 16

Silberhaloide 16

Thallohaloide 24

Cadmiumhaloide 29

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse 33

V. Zusammenfassung 42

I. Einleitung.

Der merkwürdige Zustand, den man als krystallinisch-flüssig bezeichnet, ist unter den organischen Verbindungen außerordentlich weit verbreitet. Man ist heute imstande, Körper, die ihn aufweisen können, in fast unbegrenzter Anzahl darzustellen[1].

Unter den anorganischen Verbindungen dagegen hat man krystallinisch-flüssige Substanzen nur ganz vereinzelt angetroffen. Nach Lehman[2] ist das Jodsilber, nach Stoltzenberg und Huth[3] das Bromsilber sowie das Chlorür, Bromür und Jodür des Thalliums befähigt, in flüssig-krystallinischen Formen aufzutreten. Aber selbst bei diesen wenigen Verbindungen kann man im Zweifel sein, ob man es hier wirklich mit der gleichen Erscheinung zu tun hat wie bei den organischen krystallinischen Flüssigkeiten; Lehmann selbst hat das Jodsilber lange Zeit nicht zu den flüssigen Krystallen gerechnet.

Gerade bei diesen Körpern erscheint nun aber eine Entscheidung dieser Frage von besonderem Interesse, weil man hier eine Gruppe krystallinisch-flüssiger Substanzen vor sich haben würde, auf welche die Bose-Nernst'sche Theorie der krystallinischen Flüssigkeiten[4] nicht anwendbar ist, da sie ja

---

[1] Vergl. besonders Vorländer, Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908.

[2] Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 462 (1899).

[3] Zeitschr. f. phys. Chemie 71, 641 (1910).

[4] Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 702 (1910).

nur die Anisotropie der Flüssigkeiten zu erklären vermag, während es sich hier um isotrope, zweifellos krystallisierte Substanzen handelt. Der Nachweis der Flüssigkeitsnatur derselben würde also die Existenz flüssiger Krystalle außer allen Zweifel stellen.

Ich habe versucht, experimentell zur Lösung der Frage beizutragen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Salze im festen und geschmolzenen Zustande. Die Leitfähigkeitskurven lassen, wie die sorgfältigen Beobachtungen von Foussereau[1] sowie neuere Messungen von Lorenz und Kalmus[2], Benrath[3] u. a. zeigen, Phasenübergänge deutlich erkennen und gestatten, Schlüsse auf die dabei auftretenden molekularen Veränderungen zu ziehen. Es darf erwartet werden, daß das Vorhandensein einer krystallinisch-flüssigen Phase, besonders wenn deren Existensgebiet sich über ein grösseres Temperaturintervall erstreckt, mit aller Deutlichkeit in den Leitfähigkeitsmessungen zum Ausdruck kommen wird.

Wie O. Lehmann[4] zuerst richtig erkannte, erleidet das feste Jodsilber bei etwa 145° einen Formwechsel, indem die bei gewöhnlicher Temperatur hexagonale Form in die reguläre übergeht; auch aus dem Schmelzfluß erstarrt es nicht amorph, wie früher angenommen wurde, sondern regulär in Form von oktaedrischen Skeletten, um dann bei weiterer Abkühlung in die reguläre Form überzugehen. Die regulären Jodsilberkrystalle haben eine auffallend weiche, wachsartige Konsistenz; sie weisen keine Spaltbarkeit auf, sondern lassen sich leicht deformieren; sie sind nach Lehmann wirklich flüssig.

Bei Chlor- und Bromsilber hat weder Lehmann[5] noch Goßner[6], der sich später mit diesen Salzen beschäftigt hat,

---

[1] Ann. de Chim. et de Phys. 5, 24, 317 (1885).
[2] Zeitschrift f. phys. Chem. 59, 17 (1907).
[3] Zeitschrift f. phys. Chem. 64, 693 (1908).
[4] Zeitschrift f. Krystallographie 1, 492 (1877).
[5] Zeitschrift f. Krystallographie 1, 458 (1877).
[6] Zeitschrift f. Krystallographie 38, 110 (1904).

polymorphe Formen nachweisen können. Auch Kohlrausch[1] schloß bereits aus seinen Leitfähigkeitsmessungen, daß das Chlor- und Bromsilber beim Erstarren krystallinisch werden, unterhalb des Schmelzpunktes aber keine Modifikationsänderungen mehr erleiden. Sie erstarren aus dem Schmelzfluß regulär in trigonalen[2] oder oktaedrischen[3] Skeletten; sie sind wie das reguläre Jodsilber plastisch und lassen keine Spaltbarkeit erkennen. Erst neuerdings haben Stoltzenberg und Huth beim Bromsilber zwei reguläre Formen unterschieden, von denen sie die eine, vom Schmelzpunkt bis etwa 259° beständige, als krystallinisch-flüssig bezeichnen. Bei Chlorsilber haben sie dagegen ebenfalls keine krystallinisch-flüssige Phase feststellen können.

Die Thallohaloide sind von Goßner[4] krystallographisch untersucht worden. Er fand, daß das Jodthallium wie das Jodsilber in zwei dimorphen Formen, einer kubischen und einer rhombischen auftritt — Umwandlungspunkt 168°[5] —, während Chlorid und Bromid wie die entsprechenden Silbersalze nur kubisch krystallisieren. Auch die Krystalle der Thallohaloide zeigen eine gewisse Geschmeidigkeit, doch läßt das Thallochlorid noch deutlich Spaltbarkeit nach dem Würfel erkennen. Nach Stoltzenberg und Huth existieren bei allen drei Salzen auch krystallinisch-flüssige, dem regulären Jodsilber analoge Formen: bei Jodthallium wird die kubische Modifikation als krystallinisch-flüssig angesprochen; bei Brom- und Chlorthallium soll neben der gewöhnlichen noch eine zweite reguläre, als flüssig-krystallinisch zu bezeichnende Phase existieren, deren Umwandlungspunkt bei etwa 387 bezw. 394° liegt.

Da nach Messungen von Grätz[6] die Leitfähigkeitskurven

---

[1] Wied. Annal. 17, 642 (1882).
[2] Vergl. S. 8, Anm. 5.
[3] Vergl. S. 8, Anm. 6.
[4] Zeitschrift f. Krystallographie 38, 110 (1904).
[5] Gernez, C. r. 138, 1695 (1904).
[6] Wied. Annal. 40, 18 (1890).

der wasserfreien Haloidverbindungen des Cadmiums[1] einen ähnlichen Verlauf wie die der Silbersalze zeigen, habe ich auch diese Salze einer erneuten Untersuchung unterzogen. Krystallographisch näher untersucht ist nur das Jodid; es krystallisiert hexagonal. Polymorphie ist nicht beobachtet worden.

Die Leitfähigkeit der geschmolzenen und festen Silberhaloide ist schon wiederholt untersucht worden. Kohlrausch[2], der die ersten Messungen ausführte, fand, daß die Leitfähigkeitskurve des Jodsilbers am Erstarrungspunkte (550°) keine Diskontinuität aufweist, sondern völlig stetig bis etwa 145°, also dem Umwandlungspunkt der regulären und hexagonalen Modifikation, verläuft, um dann hier eine scharfe Wendung zu machen.

Ganz anders verhielten sich das Chlor- und Bromsilber; die Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze nahm mit sinkender Temperatur langsam und gleichmäßig bis etwas unter den Schmelzpunkt ab, um dann ziemlich plötzlich zu sehr kleinen Werten hinabzusinken. Wenn die Messungen Kohlrauschs auch bereits mit großer Sorgfalt durchgeführt worden sind, ist doch die von ihm benutzte Versuchsanordnung sehr primitiv, so daß eine Nachprüfung seiner Ergebnisse wohl gerechtfertigt erscheint.

Auch aus neuerer Zeit liegen einige quantitative Messungen der Leitfähigkeit der Silberhaloide vor; jedoch beschränken sich diese auf einzelne Phasen: Arndt und Geßler[3] untersuchten die geschmolzenen Salze, während Benrath und Wainoff[4] die Leitfähigkeit des festen Chlorsilbers maßen.

Die Leitfähigkeit der festen und geschmolzenen Thallohaloide ist bis jetzt überhaupt noch nicht untersucht worden.

Ueber die Leitfähigkeit der Cadmiumhalogenide liegen,

---

[1] Dasselbe gilt auch für die Zinkhaloide.
[2] Wied. Annal. 17, 642 (1882).
[3] Zeitschrift f. Elektrochem. 14, 662 (1908).
[4] Zeitschrift f. phys. Chem. 77, 257 (1911).

wie schon erwähnt, Messungen von Grätz vor. Er fand, daß das Chlorid und Bromid, wenn auch nicht unmittelbar beim Schmelzpunkt, so doch in seiner Nähe eine rapide Abnahme des Leitvermögens in der festen Phase aufweisen, während das Jodid bis ungefähr 100^0 unterhalb des Schmelzpunktes (407^0) keinerlei Unstetigkeit in der Leitfähigkeitskurve erkennen läßt; erst bei 320^0 tritt eine sprungweise Aenderung der Leitfähigkeit ein.

II. Versuchsanordnung.

Bei der Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen und festen Salzen kommt es sehr auf eine geeignete Wahl in der Apparatur an. Die geschmolzenen Salze besitzen im allgemeinen ein sehr hohes Leitvermögen, während die krystallisierten Salze sehr schlechte Elektrizitätsleiter darstellen. Man wird also, wenn man die Messungen mit der gleichen Apparatur durchzuführen versucht, Widerstände von sehr verschiedener Größenordnung zu messen haben.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wird man unter Umständen vorziehen, die festen und geschmolzenen Salze in Apparaten mit verschiedener Widerstandskapazität, die ersteren am besten bei aufsteigender Temperatur bis zum Schmelzpunkt, die letzteren bei absteigender Temperatur zu untersuchen; man wird dann leicht erkennen, ob beim Schmelzpunkt eine Diskontinuität auftritt oder ein kontinuierlicher Uebergang stattfindet [1].

Da im vorliegenden Falle zu erwarten war, daß die Leitfähigkeit etwa vorhandener krystallinisch-flüssiger Phasen von der der schmelzflüssigen Salze nicht sehr weit verschieden sein würde, erschien es zweckmäßig, die Messungen, mit dem Schmelzfluß beginnend, bei absteigender Temperatur so weit als möglich unter den Schmelzpunkt bezw. den Umwandlungspunkt der krystallinisch-flüssigen Phase zu verfolgen. Ich wählte deshalb eine Apparatur, die im wesentlichen der von

[1] Vergl. Benrath, Zeitschrift f. phys. Chemie 64, 693 (1908).

Arndt[1] bei der Untersuchung von Schmelzflüssen benutzten nachgebildet war. Sie hat sich bei meinen Untersuchungen bestens bewährt.

In ihrem Verlauf stellte sich heraus, daß die Haloide des Silbers und Thalliums im Gegensatz zu den meisten anderen Salzen aus dem Schmelzfluß zu völlig kohärenten Massen erstarren und daß auch der Kontakt der erstarrten Salze mit den Elektroden völlig tadellos bleibt. Es wurde dadurch möglich, auch die festen Salze bis zu Temperaturen hinab, die weit unterhalb der von Stoltzenberg und Huth angegebenen Umwandlungspunkte liegen[2], zu untersuchen, also die Messungen über das ganze in Frage kommende Temperaturgebiet mit derselben Apparatur durchzuführen.

Als Widerstandsgefäße dienten an den Enden etwas erweiterte U-Rohre[3] aus Porzellan, als Elektroden an starke Platindrähte angeschweißte Platinzylinder, die bis zu den Verjüngungen des U-Rohres eingesenkt wurden. Die Widerstandskapazität der Gefäße — sie betrug bei den verschiedenen Röhren 17 bis 21 — wurde mit Normalchlorkaliumlösung bei 25° genau bestimmt. Da der Ausdehnungskoeffizient des Porzellans sehr klein ist und die Messungen sämtlich bei verhältnismäßig niederen Temperaturen ausgeführt wurden, bedürfen diese Kapazitätswerte für die verschiedenen Temperaturen nur geringfügiger Korrekturen; sie betragen im Höchstfalle 0,25% der bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen Werte.

Als Heizquelle benutzte ich einen vertikalen Widerstandsofen von Heraeus mit Hebe- und Senkvorrichtung. Zwei parallel geschaltete Widerstände mit Wasserkühlung gestatteten eine genaue Regulierung der Temperatur. Zu ihrer Messung wurde bis 600° ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüftes Silber-Konstantan-Thermoelement verwendet,

[1] Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 338 (1906).

[2] Bezügl. des Jodthalliums und der Cadmiumsalze vergl. S. 25 u. S. 30.

[3] Bezügl. der Abmessungen vgl. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 338 (1906).

das ich mit einem ebenfalls von der Reichsanstalt geeichten Thermometer verglich und im Laufe der Untersuchungen wiederholt kontrollierte. Die Temparaturen über 600° maß ich mit einem geeichten Platin-Platinrhodium-Element, dessen Angaben bei 600° mit dem Silber-Konstantan-Element vollkommen übereinstimmten. Innerhalb der Zone, in der sich das Widerstandsgefäß befand, war die Ofentemperatur konstant; nur bei den höchsten der gemessenen Temperaturen wurde ein kleiner Temperaturunterschied bemerkbar.

Die Widerstandsmessungen erfolgten in der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telephon. Das Tonminimum war bei sämtlichen Messungen, auch bei den kleinsten der zu messenden Widerstände sehr gut, so daß überall sehr genaue Einstellungen möglich waren. Die für die Zuleitungen bezw. für deren mit der Temperatur eintretende Widerstandsänderungen an den gemessenen Widerständen anzubringenden Korrekturen sind nicht erheblich; sie betragen im ungünstigsten Falle, bei dem am besten leitenden Silberchlorid, 0,6 %, überschreiten also kaum die Grenze der Versuchsfehler.

Da die Erstarrung der geschmolzenen Silber- und Thallosalze unter sehr beträchtlicher Kontraktion erfolgt, bilden sich innerhalb der Zylinderelektroden, an denen infolge der Wärmeableitung die Erstarrung zuerst eintritt, leicht mehr oder minder tiefe Einsenkungen und Kanäle, die unter Umständen eine wesentliche Kapazitätsänderung hervorrufen können. Diese Fehlerquelle läßt sich jedoch bei den Silber- und Thallohaloiden[1] vollkommen vermeiden, wenn man das Rohr möglichst voll füllt — die Widerstandskapazität erwies sich nach besonderen Versuchen unabhängig von der Füllhöhe — und die Schmelze allmählich von unten nach oben erstarren läßt, indem man durch Heben des Ofens dafür sorgt, daß der obere Teil des Widerstandsgefäßes während des Erstarrens der Schmelze sich in einer um einige Grad heißeren Zone des Ofens befindet als der untere Teil.

[1] Vergl. S. 13.

Die Messungen wurden bei sämtlichen Salzen über das ganze untersuchte Temperaturgebiet hin — meist mehrmals — sowohl bei fallender als auch bei steigender Temperatur ausgeführt und bei Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln mit Ausnahme der festen Cadmiumsalze[1] stets in guter Uebereinstimmung gefunden.

Da die Leitfähigkeit in sehr hohem Maße von dem Reinheitsgrade der Salze abhängig ist und schon die geringsten Spuren von Verunreinigungen eine wesentliche Aenderung der Resultate bewirken, verwendete ich auf ihre Reindarstellung die größte Sorgfalt. Besonders bei der Darstellung der Silbersalze, die sich gegen mancherlei Einflüsse äußerst empfindlich zeigen, ist große Vorsicht geboten; vor allem ist organische Substanz sowie Licht möglichst fern zu halten. So weit nötig, wurde bei rotem Lichte gearbeitet. Die Salze wurden gewonnen durch Fällung von Silbernitrat und Thallosulfat mittels Jodkalium bezw. Brom- und Chlorwasserstoffsäure, durch häufig wiederholte Dekantierung mit reinem Wasser völlig ausgewaschen und in einem elektrischen Heizapparat sorgfältig getrocknet. Von den Cadmiumsalzen wurden reinste Präparate des Handels verwendet, die nur noch möglichst sorgfältig getrocknet werden.

[1] Vergl. S. 30.

III. Ergebnisse der Messungen.

Silberhaloide.

Mit Silberjodid wurden drei, mit Silberbromid zwei voneinander unabhängige Messungsreihen mit verschiedenen Präparaten durchgeführt; sie ergaben untereinander fast völlig übereinstimmende Resultate. Bei Silberchlorid beschränkte ich mich auf nur eine Messungsreihe, da die für das feste Salz erhaltenen Werte, auf die es hier hauptsächlich ankam, mit den Untersuchungen von Benrath und Wainoff[1] gute Uebereinstimmung zeigten.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei Chlor- und Bromsilber nach oben bis 600°, bei Silberjodid bis 650° fortgesetzt. Thermische Zersetzungen finden bei diesen Temperaturen nicht statt. Nach unten ließen sich die Messungen mit einiger Sicherheit bei Bromsilber bis etwa 150°, bei Chlorsilber bis etwa 200° verfolgen. Das Jodsilber konnte nur bis wenige Grade unterhalb des Umwandlungspunktes (144°) gemessen werden; da beim Uebergang der regulären in die hexagonale Form infolge sehr beträchtlicher Volumzunahme kurz nach Beginn der Umwandlung das Gefäß zersprengt wird, können auch diese für das hexagonale Jodsilber angeführten Werte nur als Näherungswerte betrachtet werden. Bei der Rückverwandlung des hexagonalen in das reguläre Jodsilber findet man für dieses stets zu niedrige Werte, haupt-

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 257 (1911).

sächlich wohl deshalb, weil bei dem unter erheblicher Kontraktion verlaufenden Vorgang nach mikroskopischen Beobachtungen von Lehmann[1] Hohlräume entstehen, die den Widerstand der Masse erhöhen.

In Tabelle 1—3 sind die direkten Messungsergebnisse an den Silberhaloiden zusammengestellt, in Fig. 1 sind sie graphisch wiedergegeben. Tabelle 4 enthält die den Kurven von 50 zu 50 Grad entnommenen Leitfähigkeitswerte; oberhalb und unterhalb der durch die Widerstandsmessungen ermittelten Schmelz- bezw. Umwandlungspunkte sind auch die in unmittelbarer Nähe dieser Punkte gemessenen $\varkappa$-Werte angegeben.

In den Tabellen bedeutet:

t die Temperatur in Celsius-Graden,

C die bei 25° ermittelte Widerstandskapazität des Meßgefäßes,

C *(korr.)* den für die betreffende Temperatur mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten des Porzellans berechneten Wert der Widerstandskapazität des Gefäßes,

w den direkt gemessenen Widerstand,

w *(korr.)* den Widerstand w abzüglich des Widerstandes der Zuleitung bei der zugehörigen Temperatur,

$\varkappa = \frac{C\ (korr.)}{w\ (korr.)}$ die spezifische Leitfähigkeit.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 462 (1899).

Tabelle 1.

Silberjodid.

$C_{25}{}^{0} = 17{,}98.$

t	w	w (*korr.*)	$\varkappa$
650	7,303	7,276	2,466
613	7,381	7,355	2,441
592	7,447	7,422	2,418
570	7,543	7,518	2,388
554	7,623	7,599	2,362
552		Schmelzpunkt	
547	6,829	6,805	2,638
541	6,854	6,830	2,628
532	6,914	6,890	2,605
499	7,137	7,114	2,523
396	7,941	7,921	2,268
297	9,185	9,170	1,959
215	11,07	11,06	1,625
204	11,31	11,30	1,591
191,3	11,77	11,76	1,528
170,5	12,54	12,53	1,434
160,5	12,96	12,95	1,388
157,9	13,12	13,11	1,371
152,1	13,41	13,40	1,342
144,6	13,74	13,73	1,309
144		Umwandlungspunkt	
142,4	57 900		0,000 333
139,5	74 600		0,000 258
136,1	88 300		0,000 218
124,5	175 400		0,000 110

Tabelle 2.

Silberbromid.

$C_{25}{}^0 = 18{,}81$.

t	w	w (korr.)	$\varkappa$
600	6,082	6,056	3,101
504	6,382	6,359	2,953
450	6,634	6,613	2,840
427	6,771	6,750	2,784
419	6,840	6,820	2,755
418		Schmelzpunkt	
409,9	26,04	26,02	0,722
403,3	31,71	31,69	0,593
399,5	35,65	35,63	0,527
398,3	36,96	36,94	0,509
391,2	45,24	45,22	0,416
390,4	47,74	47,72	0,394
383,5	61,37	61,35	0,306
370,3	90,06	90,04	0,209
349,0	177,8		0,106
319,9	448,9		0,0419
300,7	795,0		0,0236
288,1	1 202		0,0156
279,1	1 642		0,0115
271,2	2 112		0,00890
260,2	3 052		0,00616
247,8	4 589		0,00410
236,9	6 748		0,00279
198,0	27 900		0,000674
140,8	381 000		0,000049

Tabelle 3.

Silberchlorid.

$C_{25}{}^{0} = 17{,}13.$

t	w	w (korr.)	$\varkappa$
607	4,120	4,094	4,178
585	4,159	4,134	4,136
554	4,245	4,221	4,052
530	4,299	4,275	4,000
499	4,400	4,377	3,906
478	4,476	4,454	3,841
465	4,527	4,505	3,797
457	4,565	4,544	3,764
455		Schmelzpunkt	
449,5	152,2		0,112
446,4	172,9		0,0990
445,8	184,6		0,0927
439,9	211,9		0,0807
433,3	259,1		0,0660
420,9	367,2		0,0466
412,4	442,7		0,0387
406,9	534,3		0,0320
402,8	610,4		0,0280
375,0	1 341		0,0128
348,3	2 745		0,00623
300,4	11 080		0,00155
271,6	26 100		0,000656
247,8	57 600		0,000297
192,7	430 000		0 000040

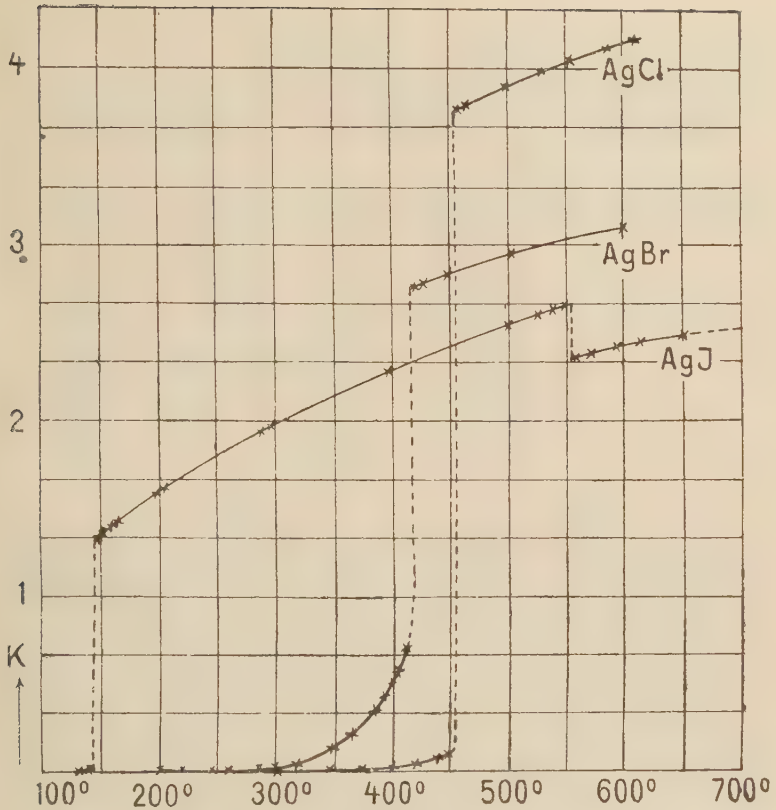

Fig. 1.

Tabelle 4.

Silberchlorid		Silberbromid		Silberjodid	
t	$\varkappa$	t	$\varkappa$	t	$\dot{\varkappa}$
600	4,16	600	3,10	650	2,47
550	4,05	550	3,03	600	2,43
500	3,91	500	2,94	554	2,362
457	3,764	450	2,84	552	Smp.
455	Smp.	419	2,755	547	2,638
449,5	0,112	418	Smp.	500	2,52
400	0,026	409,9	0,722	450	2,41
350	0,0065	400	0,53	400	2,28
300	0,0015	350	0,11	350	2,14

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Silberchlorid		Silberbromid		Silberjodid	
t	$\varkappa$	t	$\varkappa$	t	$\varkappa$
250	0,00030	300	0,023	300	1,97
		280	0,012	250	1,78
		260	0,0062	200	1,57
		250	0,0044	150	1,33
		240	0,0031	144,6	1,309
		220	0,0016	144	Umwp.
		200	0,00075	142,4	0,000333
		150	0,00008		

Ein Vergleich meiner Messungen mit den von Kohlrausch gefundenen Werten zeigt, daß, wenn im einzelnen auch nicht unerhebliche Abweichungen auftreten, die Leitfähigkeitskurven der drei Silbersalze doch im allgemeinen den von ihm ermittelten Verlauf nehmen. Im besonderen bestätigt es sich, daß das Jodsilber sich wesentlich anders verhält als die beiden anderen Silberhaloide, indem es in festem Zustande, über das ganze Existenzgebiet der regulären Form, in seiner Leitfähigkeit vollkommen den Charakter eines schmelzflüssigen Salzes zeigt. Abweichend von Kohlrausch fand ich jedoch, daß am Schmelzpunkt ein deutlicher Diskontinuitätssprung vorhanden ist. Auch bei Silberbromid und -chlorid wird im Gegensatz zu den Angaben von Kohlrausch der Erstarrungspunkt in den Leitfähigkeitskurven scharf angezeigt.

Vergleicht man meine Werte mit den für einzelne Phasen von den oben genannten Beobachtern ermittelten, so ergibt sich für das feste Silberchlorid eine mit den Messungen von Benrath und Wainoff, namentlich bei Berücksichtigung, daß nach verschiedenen Methoden gearbeitet wurde, recht befriedigende Uebereinstimmung. Dagegen liegen meine Zahlen durchweg etwas niedriger als die von Arndt und Geßler für die drei geschmolzenen Salze gefundenen. Da nach einer Angabe

in Geßlers Dissertation käufliche Salze verwendet worden sind, die Leitfähigkeit aber gerade bei den Silberhaloiden durch die geringsten Spuren von Verunreinigungen bedeutend erhöht wird, so möchte ich meine Zahlen, besonders weil sie an verschiedenen Präparaten in guter Uebereinstimmung gefunden wurden, für die zutreffenderen halten. Auch sie sind wahrscheinlich noch etwas zu hoch, da ich am Anfange des Versuchs gerade bei den Silbersalzen wiederholt trotz langsam sinkender Temperatur noch eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit des Schmelzflusses beobachten konnte, wahrscheinlich weil es trotz aller Vorsicht doch nicht ganz gelungen war, kleine Mengen reduzierender Substanzen bei der Darstellung der Salze vollständig fernzuhalten, die in der Hitze dann eine geringfügige Zersetzung bewirkten.

Die Leitfähigkeit des Chlor- und Bromsilbers nimmt mit sinkender Temperatur in der flüssigen Phase langsam und gleichmäßig bis zum Erstarrungspunkt ab, um dann hier plötzlich zu viel kleineren Werten herabzusinken. Der Diskontinuitätssprung gestattet den Beginn des Erstarrens bezw. Schmelzens bei der Widerstandsmessung scharf zu erkennen. Auf diese Weise ermittelte ich den Schmelzpunkt des Chlorsilbers bei 455° und den des Bromsilbers bei 418°; diese Werte befinden sich in guter Uebereinstimmung mit den besten auf anderen Wegen ermittelten Zahlen. Unterhalb des Erstarrungspunktes sinkt die Leitfähigkeit bei beiden Salzen zwar sehr rasch auf kleine Werte hinab, weist aber, namentlich bei Bromsilber, innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturgebietes für krystallisierte Salze relativ hohe Werte auf. Durch die in der festen Phase ermittelten Punkte läßt sich bei beiden Salzen ungezwungen eine stete Kurve legen. Einen Umwandlungspunkt habe ich trotz eifrigen Suchens niemals beobachten können.

Ganz anders wie das Chlor- und Bromsilber verhält sich das Jodsilber. Zunächst ist zu bemerken, daß auch beim Jodsilber entgegen den Angaben von Kohlrausch am Erstarrungspunkt eine sprungweise Aenderung der Leitfähigkeit auftritt. Der Diskontinuitätssprung ist zwar nicht sehr groß — er be-

trägt etwa 13% der Leitfähigkeit des Schmelzflusses in der Nähe des Erstarrungspunktes —, ermöglicht jedoch eine sichere Bestimmung des Schmelzpunktes durch die Widerstandsmessung. Bei beliebig oft wiederholtem Aufschmelzen und Erstarrenlassen der Masse fand ich ihn übereinstimmend bei 552°, also in der Mitte von den durch Kohlrausch (550°) und durch Ramsay und Eumorfopoulos[1] (556°) ermittelten Zahlen.

Was bei Jodsilber aber besonders auffällt, ist die Tatsache, daß die Leitfähigkeit beim Erstarren nicht ab-, sondern zunimmt. Innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 125° erweist sich das feste Jodsilber als besserer Elektrizitätsleiter wie das geschmolzene Salz. Der höchste Wert, den das Leitvermögen des regulären Jodsilbers am Schmelzpunkte besitzt, wird in der flüssigen Phase, wie eine Extrapolation ergibt, bis hinauf zu 800°, der Temperatur, bei der allmähliche thermische Zersetzung der Schmelze eintritt, nicht wieder erreicht. Es ist dies eine Erscheinung, wie sie bisher noch bei keinem anderen Salze beobachtet worden ist.

Die Leitfähigkeit des regulären Jodsilbers sinkt allmählich unter langsam zunehmender Erhöhung des Temperaturkoeffizienten, der bereits gegenüber der flüssigen Phase am Schmelzpunkt eine, wenn auch nur geringe, so doch deutliche Steigerung erfährt, bis zum Umwandlungspunkt des regulären und hexagonalen Jodsilbers, an dem das Leitvermögen plötzlich auf etwa den 4000ten Teil fällt. Der Umwandlungspunkt läßt sich danach mit großer Schärfe festlegen; ich fand ihn bei 144°, also in guter Uebereinstimmung mit den von anderen Beobachtern ermittelten Werten.

Thallohaloide.

Die Thallohaloide beginnen schon weit unterhalb ihres Schmelzpunktes zu sublimieren. Oberhalb desselben wird die Sublimation bald so stark, daß Messungen unmöglich werden; ich habe sie nur bis 600° fortgesetzt. Die Leitfähigkeitskurven der geschmolzenen Salze zeigen jedoch einen so regelmäßigen,

[1] Phil. Mag. 41, 360 (1896); J. B. 1896, 329.

fast geradlinigen Verlauf, daß man sie ohne Schwierigkeit zu höheren Temperaturen fortführen kann. Thermische Zersetzung der Schmelze wurde bis 600° nicht bemerkt. In der festen Phase konnten die Messungen infolge des großen Widerstandes der Thallosalze mit einiger Sicherheit nur bis etwa 300°, aber immerhin doch noch bis zu Temperaturen, die weit unterhalb der von Stoltzenberg und Huth für das Chlorür und Bromür angegebenen Umwandlungspunkte liegen, fortgeführt werden. Der Uebergangspunkt der beiden Jodthalliumformen konnte nicht bestimmt werden, da das feste Salz unterhalb 200° den elektrischen Strom nicht mehr meßbar leitet.

In Tabelle 5—7 und Fig. 2 und 3 sind die Ergebnisse meiner Messungen wiedergegeben. Den Kurven wurden die den Temperaturen von 50 zu 50 Grad zugehörigen Leitfähigkeitswerte in Tabelle 8 entnommen.

Tabelle 5.

Thalliumchlorid.

$C_{25}^0 = 18{,}24$.

t	w	w (korr.)	$\varkappa$
603	10,70	10,67	1,706
508	13,22	13,20	1,379
503	13,42	13,40	1,359
451	15,58	15,56	1,171
450	15,52	15,50	1,176
434	16,42	16,40	1,111
431	16,70	16,68	1,092
427		Schmelzpunkt	
421,1	29 82		0,00611
415,5	34 68		0,00525
412,9	36 72		0,00496
394,8	55 71		0,00327
384,4	69 86		0,00261
359,9	14 130		0,00129
344,0	23 750		0,000768

Tabelle 5 (Fortsetzung).

t	w	w (korr.)	$\varkappa$
336,4	34 400		0,000530
302,8	70 000		0,000260
298,0	79 500		0,000229
251,6	331 000		0,000055
214,4	1300 000		0,000014

Tabelle 6.

Thalliumbromid.

$C_{25}{}^{0} = 18{,}34.$

t	w	w (korr.)	$\varkappa$
600	16,28	16,25	1,127
558	17,68	17,66	1,037
497	20,34	20,32	0,901
484	21,06	21,04	0,870
464	22,46	22,44	0,816
460	22,72	22,70	0,807
457		Schmelzpunkt	
446,4	39 44		0,00465
425,4	63 85		0,00287
412,1	84 43		0,00217
402,0	10 910		0,00168
401,5	10 710		0,00171
389,4	13 960		0,00131
388,5	14 860		0,00123
382,8	17 180		0,00107
363,1	24 410		0,000751
341,0	43 520		0,000421
328,1	56 900		0,000322
299,0	156 000		0,000117
273,6	311 000		0,000059
231,5	1200 000		0,000015

Tabelle 7.

Thalliumjodid.

$C_{25}{}^{0} = 18{,}33.$

t	w	w (korr.)	$\varkappa$
600	21,83	21,80	0,840
553	24,33	24,31	0,753
501	28,01	27,99	0,654
477	30,23	30,21	0,606
447	33,55	33,53	0,546
441	34,09	34,07	0,537
439	34,70	34,68	0,528
436		Schmelzpunkt	
429,4	38 08		0,00481
421,3	45 48		0,00403
414,9	49 58		0,00369
407,2	54 43		0,00336
404,1	61 28		0,00299
401,3	65 77		0,00278
395,0	72 92		0,00251
354,9	16 120		0,00114
338,1	23 050		0,000795
300,2	47 500		0,000385
253,9	162 000		0,000113
245,3	195 000		0,000094
239,0	257 000		0,000071
203,1	556 000		0,000033

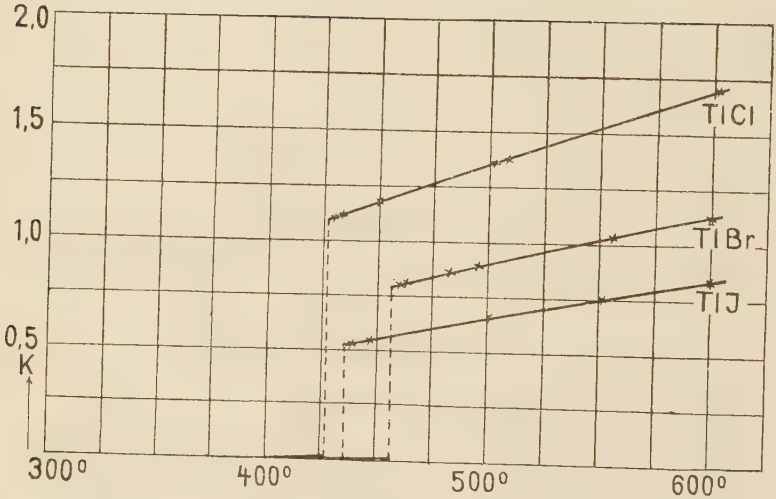
2,0
1,5
1,0
0,5
K
TlCl
TlBr
TlJ
300°
400°
500°
600°

Fig. 2.

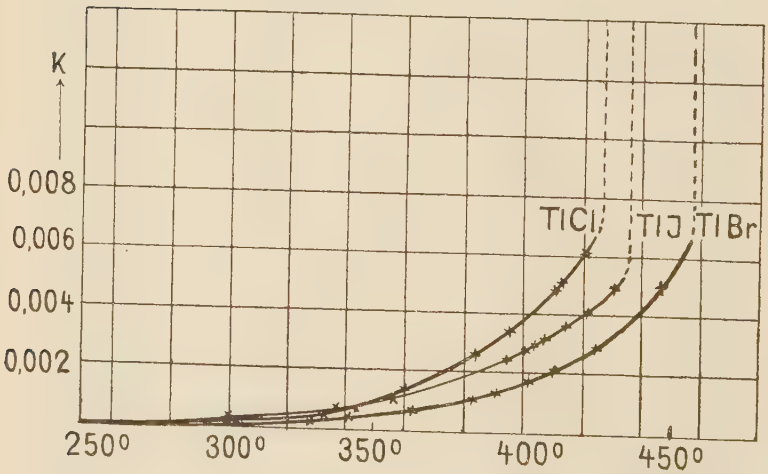
K
0,008
0,006
0,004
0,002
TlCl
TlJ
TlBr
250°
300°
350°
400°
450°

Fig. 3.

Tabelle 8.

Thalliumchlorid		Thalliumbromid		Thalliumjodid	
t	$\varkappa$	t	$\varkappa$	t	$\varkappa$
600	1,700	600	1,127	600	0,840
550	1,532	550	1,024	550	0,747
500	1,332	500	0,905	500	0,651
450	1,170	460	0,807	450	0,551
431	1,092	457	Smp.	439	0,528
427	Smp.	446,4	0,00465	436	Smp.
421,1	0,00611	400	0,0016	429,4	0,00481
400	0,0037	350	0,00055	400	0,00273
350	0,00090	300	0,00012	350	0,00102
300	0,00024	250	0,00004	300	0,00039
250	0,00005			250	0,00010

Die Leitfähigkeitskurven der Thallohaloide zeigen am Schmelzpunkt alle einen starken Diskontinuitätssprung. Den Schmelzpunkt des Thallochlorids fand ich durch die Widerstandsmessungen bei 427°, den des Bromids bei 457° und den des Jodids bei 436°, alle drei in guter Uebereinstimmung mit den auf anderem Wege von Carnelley[1] ermittelten Werten. Die Leitfähigkeitskurven der festen Thallohaloide zeigen, soweit ich sie verfolgen konnte, einen völlig stetigen Verlauf. Von einer Umwandlung des Thallochlorids bei 394° und des Thallobromids bei 387° wird nichts bemerkbar.

Cadmiumhaloide.

Mit Cadmiumchlorid wurden nur eine, mit Cadmiumjodid und -bromid je zwei Messungsreihen ausgeführt; die Parallelversuche ergaben untereinander gut übereinstimmende Resultate. Da die Cadmiumsalze sehr stark sublimieren, konnten die Beobachtungen nur bis etwa 50° oberhalb des Schmelzpunktes fortgesetzt werden. Bei höherer Temperatur tritt auch ziemlich rasch thermische Zersetzung der Schmelze ein, durch welche die Leitfähigkeit stark beeinflußt wird; man erhält dann in der

[1] J. Chem. Soc. 33, 273 (1878).

Regel viel zu hohe Werte. Aus diesem Grunde muß auch bereits beim Eintragen der Salze in das Widerstandsgefäß zu starkes Erhitzen über den Schmelzpunkt vermieden werden. Die Leitfähigkeit der festen Salze konnte nicht gemessen werden, da sich im Gegensatz zu den Angaben von Grätz beim Erstarren der Salze Risse und Sprünge bilden,[1] die einen enormen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausüben.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 9–11 und Figur 4 dargestellt.

Tabelle 9.

Cadmiumchlorid. $C_{25}{}^{0}=20{,}52.$

t	*w*	*w (korr.)*	*x*
623	10,00	9,97	2,054
608	10,21	10,18	2,012
592	10,56	10,53	1;945
581	10,70	10,68	1,916
569	10,92	10,90	1,879
564[2]		Schmelzpunkt	

Tabelle 10.

Cadmiumbromid. $C_{25}{}^{0}=20{,}52.$

t	*w*	*w (korr.)*	*x*
617	17,79	17,76	1,153
597	18,37	18,34	1,116
589	18,68	18,65	1,098
583	18,83	18,80	1,089
576	19,09	19,07	1,074
571	19,34	19,32	1,060
567[2]		Schmelzpunkt	

[1] Vergl. S. 13 u. 15. — [2] In der festen Phase sind sichere Messungen nicht möglich; die Leitfähigkeit ist sehr gering.

Tabelle 11.

Cadmiumjodid. $C_{25}{}^{0}=17{,}26.$

t	w	w (korr.)	$\varkappa$
504,3	16,65	16,63	[1,036][1]
466,6	49,23	49,21	0,350
442,9	57,85	57,83	0,298
418,6	69,65	69,63	0,248
399,4	82,58	82,56	0.209
389,8	89,61	89,59	0,192
389,1	90,63	90,61	0,190
388,0	91,30	91,28	0,189
387[2]		Schmelzpunkt	

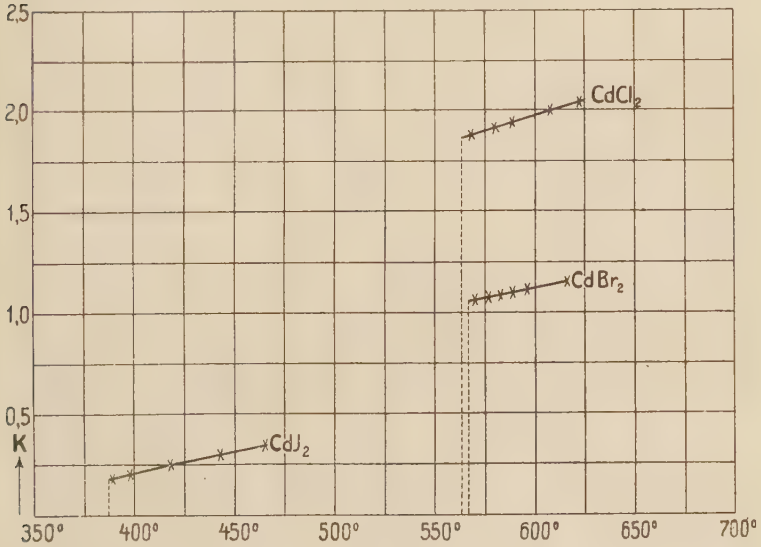

Fig. 4.

[1] Dieser hohe Wert rührt daher, daß bereits Zersetzung der Schmelze eingetreten ist; die Leitfähigkeit nimmt bei konstant gehaltener Temperatur stetig zu.

[2] In der festen Phase sind sichere Messungen nicht möglich; die Leitfähigkeit ist sehr gering.

Die Resultate meiner Messungen an den Cadmiumsalzen weichen von den von Grätz ermittelten Werten in mehrfacher Beziehung sehr erheblich ab. Zunächst einmal liegen die von mir für das Chlorid und Bromid gefundenen Zahlen weit höher, während die für das Jodid erhaltenen ungefähr übereinstimmen. Man könnte daran denken, daß hierbei vielleicht ein geringer Wassergehalt eine ähnliche Rolle spielt, wie sie namentlich beim Zinkchlorid hervortritt, dessen Leitfähigkeit durch die Gegenwart geringer Wassermengen eine ganz enorme Steigerung erfährt. Dagegen scheint jedoch bereits die Tatsache zu sprechen, daß ich mit ganz verschiedenen Präparaten recht gut übereinstimmende Werte erhielt.

Während nach Grätz von den drei Cadmiumsalzen im geschmolzenen Zustande das Jodid das beste Leitvermögen besitzt, dem dann das Chlorid und schließlich das Bromid, letzteres mit einer zehnmal kleineren Leitfähigkeit folgt, ordnen sich nach meinen Beobachtungen die drei Salze in der bei den Haloidverbindungen anderer Metalle gefundenen Reihenfolge: die Leitfähigkeit nimmt vom Chlorid über das Bromid zum Jodid ab.

Der hier wichtigste Unterschied meiner Beobachtungen gegenüber denen von Grätz besteht jedoch in dem allgemeinen Verlauf der Leitfähigkeitskurven. Während nach Grätz der Schmelzpunkt des Cadmiumjodids im Leitvermögen des Salzes nicht bemerklich ist und auch beim Chlorid und Bromid eine diskontinuierliche Aenderung der Leitfähigkeitskurve erst unterhalb des Schmelzpunktes auftritt, konnte ich bei sämtlichen Salzen am Erstarrungspunkt einen außerordentlich starken Diskontinuitätssprung in der Leitfähigkeit feststellen, der es ermöglicht, den Schmelzpunkt sehr scharf zu erkennen. Beim Cadmiumchlorid fand ich ihn bei 564°, beim Jodid bei 387°, also in beiden Fällen ungefähr in der Mitte zwischen der älteren Angabe von Carnelley,[1] der ihn bei $541^0 \pm 5{,}5^0$ bezw. 404°, und der neueren von Ruff und Plato,[2] die ihn zu 590° bezw. 350° bestimmten. Beim Cadmiumbromid ermittelte ich den Schmelzpunkt in guter Uebereinstimmung mit Carnelley ($571^0 \pm 4^0$) bei 567°.

[1] J. Chem. Soc. 33, 273 (1878).
[2] Ber. chem. Ges. 36, 2357 (1903).

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Untersuchungen lassen erkennen, daß die Silber-, Thallium- und Cadmiumhalogenide mit Ausnahme des Jodsilbers, das wegen seines abweichenden Verhaltens eine besondere Besprechung erfordert, am Schmelzpunkt in bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit ein Verhalten zeigen, wie es für den Uebergang aus dem schmelzflüssigen in den krystallinisch-starren Zustand charakteristisch ist. Sie bestätigen, worauf neuere Arbeiten[1] auch schon hinweisen, daß der Schmelzpunkt im Gegensatz zu den Untersuchungen von Kohlrausch und Grätz wie für andere physikalische Eigenschaften auch für das Leitvermögen einen ausgezeichneten Punkt darstellt, indem hier eine sprungweise Veränderung desselben eintritt.

Die Thallo- und Cadmiumhaloide besitzen unterhalb des Schmelzpunktes wie die meisten festen Salze nur noch ein sehr geringes Leitvermögen. Von einer zweiten, krystallinisch-flüssigen Phase kann demnach bei den Thallohaloiden nicht wohl die Rede sein. Dasselbe gilt von dem Chlor- und Bromsilber. Der Diskontinuitätssprung der Leitfähigkeitskurve am Schmelzpunkt ist bei diesen beiden Salzen allerdings bei weitem nicht so erheblich wie bei den Thallo- oder Cadmiumsalzen, und beide Salze zeigen innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturintervalls unterhalb des Schmelzpunktes eine für

[1] Lorenz und Kalmus, Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 17 (1907); Benrath, Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 693 (1908); Benrath und Wainoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 257 (1911).

krystallisierte Salze ziemlich hohe Leitfähigkeit. Es deutet dies auf eine verhältnismäßig hohe Ionenbeweglichkeit hin, auf welche ja auch die Plastizität der beiden Salze schließen läßt. Vielleicht ist das relativ hohe Leitvermögen der beiden festen Salze auch durch Verunreinigungen, etwa durch Subhaloid, bedingt, die bei festen Salzen das Leitvermögen außerordentlich stark beeinflussen. Gerade die Silberhaloide sind ja gegen mancherlei Einflüsse äußerst empfindlich, so daß es sehr schwierig ist, sie wirklich rein darzustellen, und noch schwieriger, sie rein zu erhalten.

Das Jodsilber zeigt in der sprunghaften Erhöhung seines Leitvermögens beim Uebergang vom Schmelzfluß in das feste Salz ein ganz einzigartiges Verhalten. Vom Schmelzpunkt abwärts verläuft die Leitfähigkeitskurve mit langsam zunehmender Krümmung bis an den Umwandlungspunkt, um hier eine scharfe Wendung zu machen. Das reguläre Jodsilber zeigt somit ganz das Verhalten eines schmelzflüssigen Salzes. Einen ähnlichen Verlauf der Leitfähigkeitskurve haben bekanntlich auch glasig erstarrte Körper. Die sprunghafte Veränderung des Leitvermögens am Schmelzpunkt bildet aber einen wesentlichen Unterschied des Jodsilbers von derartigen Substanzen, bei denen der Uebergang vom flüssigen in den starren Zustand in der Leitfähigkeitstemperaturkurve in keiner Weise erkennbar ist. Es ist dieses Verhalten ein deutlicher Beweis dafür, daß das Jodsilber auch wirklich krystallinisch erstarrt und nicht amorph, wie früher angenommen wurde. Während aber bei den amorph-festen Körpern das hohe Leitvermögen eine in Hinsicht auf ihre bedeutende innere Reibung zwar sehr bemerkenswerte, in Anbetracht ihrer „Flüssigkeitsnatur“ aber doch nicht so sehr auffallende Erscheinung ist, erscheint bei einem zweifellos krystallisierten Körper, wie ihn das Jodsilber darstellt, ein solches Verhalten sehr überraschend. Es ist jedoch daran zu erinnern, daß auch sehr viele andere Krystalle bei hoher Temperatur dem Flüssigkeitszustand oft sehr nahe kommen, und zwar nicht nur in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit.

Wenn die geschmolzenen Salze im allgemeinen auch trotz ihrer Eigenschaft als vorzügliche Leiter des elektrischen Stromes wahrscheinlich zu den mäßig starken Elektrolyten zu zählen sind,[1] so stimmen doch alle Beobachtungen, die einen Schluß auf den Dissoziationsgrad zulassen, bezüglich der Silbersalze darin überein, daß sie zum mindesten zu den am weitestgehend dissoziierten Salzen gehören. Richards und Gordon[2] stellten durch Messungen an Konzentrationsketten fest, daß das Silbernitrat bei 236° zu 58% dissoziiert ist. In guter Uebereinstimmung mit diesem Werte berechnete neuerdings Günther Schulze[3] aus seinen Messungen der elektrolytischen Ventilwirkung eine Dissoziation des geschmolzenen Silbernitrats von 56%. Dagegen soll das Chlorsilber nach Abegg[4] nur zu 0,03% in Ionen gespalten sein. Dieser Wert dürfte jedoch kaum den Tatsachen entsprechen, da gerade das Chlorsilber im Schmelzflusse eine so hohe Leitfähigkeit besitzt. Die Untersuchungen von Lorenz und Suchy[5] an Konzentrationsketten haben tatsächlich auch ergeben, daß das Chlorsilber bei 730° zu 60% dissoziiert ist. Arndt[6] nimmt sogar an, daß das geschmolzene Chlorsilber vollständig in seine Ionen zerfallen ist.

Daß der Dissoziationsgrad sowohl der geschmolzenen als auch der festen Salze von der Temperatur nicht sehr stark beeinflußt wird, ist nach Lorenz sehr wahrscheinlich. Zu dem gleichen Resultat ist neuerdings auch Günther Schulze[3] gelangt. Ob er beim Uebergange aus dem flüssigen in den krystallisierten Zustand eine Aenderung erfährt, läßt sich zurzeit noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Nach allem, was wir darüber wissen, erscheint die Annahme wohl berechtigt, daß die geringe Leitfähigkeit der festen Salze[7] nicht durch einen Rückgang

[1] Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 63 (1912).
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 302 (1899).
[3] Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 509 (1911).
[4] Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 353 (1899).
[5] Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 283 (1899).
[6] Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 509 (1907).
[7] Vgl. F. Haber, Ann. d. Phys. und Chem. 26, 927 (1908).

der Dissoziation bedingt zu sein braucht, sondern auf die Abnahme der Ionenbeweglichkeit infolge der enormen Zunahme der inneren Reibung zurückgeführt werden kann.

Es erscheint demnach die Annahme wohl berechtigt, daß auch das reguläre Jodsilber wie das schmelzflüssige sehr stark dissoziiert ist. Wenn aber ein krystallisierter Körper starke Ionisation und Leitfähigkeit besitzt, so muß er, da die Leitfähigkeit ja Ionenbeweglichkeit voraussetzt, wie schon von Königsberger[1] hervorgehoben wurde, notwendigerweise plastisch werden, wie es beim regulären Jodsilber ja in hohem Maße der Fall ist. Die auffallend hohe, für einen krystallisierten Stoff einzig dastehende Ionenbeweglichkeit ist nach Lehmann auf die Silberionen beschränkt; nur diese wandern, während die Jodionen stillstehen. Auch krystallisierte Körper können also bei hoher Ionisation unter Umständen, unbeeinflußt von der inneren Reibung, weit unterhalb ihres Schmelzpunktes eine hohe Beweglichkeit der Ionen aufweisen. Neben gleicher Dissoziation und Ionenbeweglichkeit ist für das reguläre und geschmolzene Iodsilber endlich auch der gleiche Molekularzustand anzunehmen, worauf ja auch die Untersuchungen Tammanns[2] über das Zustandsdiagramm des Jodsilbers hinweisen.

Daß das feste, regulär krystallisierte Jodsilber ein höheres Leitvermögen besitzt als das geschmolzene, könnte man vielleicht damit erklären wollen, daß man neben der elektrolytischen noch metallische Leitung für das feste Salz annimmt. Die Elektrizitätsleitung erfolgt aber bei dem reinen regulären Jodsilber sehr wahrscheinlich wie bei dem schmelzflüssigen nur elektrolytisch: nach den Beobachtungen Kohlrauschs und besonders nach den mikroskopischen Untersuchungen von Lehmann[3] findet beim Stromdurchgang durch das feste Salz genau wie bei dem Schmelzfluß an den Elektroden Ausscheidung von

[1] Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 97 (1909).
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 733 (1911).
[3] Annal. d. Phys. u. Chem. 24, 18 (1885).

Jod und Silber statt; auch zeigt das reguläre Jodsilber konstante Polarisation, die sich nach Lorenz und Czepinski[1] vom Schmelzpunkt bis hinunter zu 320° sehr gut messen läßt.[2] Endlich besitzt, wie Fig. 1 und 5 zeigen, die Temperaturkurve der Leitfähigkeit rein elektrolytischen Charakter. Wie auf das geschmolzene läßt sich auch auf das regulär krystallisierte Jodsilber (und auch auf die flüssige Phase der anderen untersuchten Salze) die van't Hoffsche Gleichung $\frac{d\varkappa}{\varkappa} = \frac{\nu' dT}{T^2}$ in der von Rasch und Hinrichsen[3] gegebenen Formulierung $lg\, W = \frac{\nu}{T} + C$ anwenden. Wenn man auf die Ordinate $lg\, W$ (W = spez. Widerstand) und auf die Abrisse $\frac{1}{T}$ aufträgt (Tab. 12), so erhält man, wie Fig. 5 zeigt, für das geschmolzene und für das reguläre Jodsilber zwei getrennte gerade Linien.

Tabelle 12.

t	T	$\frac{1}{T}$	W	$lg\, W$
650	923	0,001083	0,405	—0,3927
613	886	0,001129	0,410	—0,3874
600	873	0,001145	0,412	—0,3856
592	865	0,001156	0,413	—0,3838
570	843	0,001186	0,418	—0,3784
554	827	0,001209	0,423	—0,3733
552	825	0,001212	Schmelzpunkt	
547	820	0,001220	0,379	— 0,4213
500	773	0,001294	0,397	—0,4014
450	723	0,001383	0,415	—0,3820

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 208 (1899).

[2] Vgl. dagegen J. Königsberger (Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik 4, 190 (1907), welcher vermutet, daß die elektrolytische Leitung des regulären Jodsilbers durch sekundäre Vorgänge bedingt ist.

[3] Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 41 (1908)

Tabelle 12 (Fortsetzung).

t	T	$\frac{1}{T}$	W	$lg\ W$
400	673	0,001486	0,439	—0,3579
350	623	0,001605	0,467	—0,3304
300	573	0,001745	0,508	—0,2945
250	523	0,001912	0,562	—0,2504
200	473	0,002114	0,634	—0,1959
150	423	0,002364	0,752	—0,1239
144,6	417,6	0,002395	0,764	—0,1169
144	417	0,002398	Umwandlungspunkt	
142,4	415,4	0,002407	3003	+3,4776

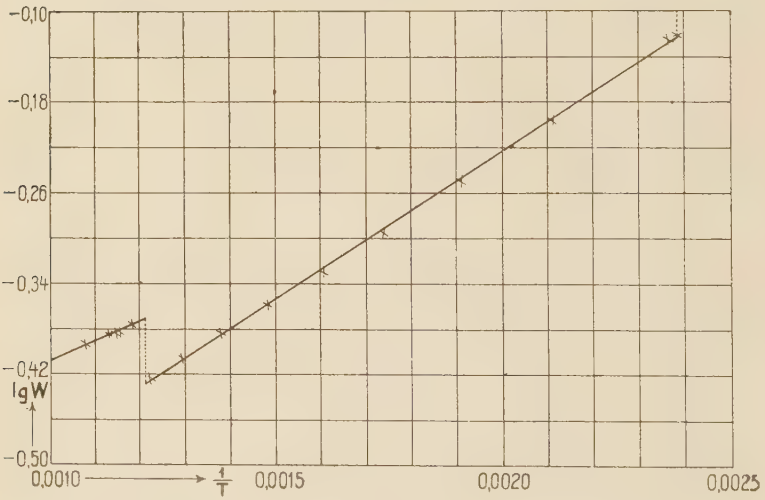

Fig. 5.

Man könnte auch daran denken, das hohe Leitvermögen des regulären Jodsilbers auf eine teilweise Zersetzung zurückzuführen. Es ist bekannt, daß gerade das gewöhnliche feste Jodsilber sowohl durch Belichtung als auch durch die Gegenwart

kleiner Mengen Jod eine nicht unbeträchtliche Erhöhung seiner elektrischen Leitfähigkeit erfährt, die in beiden Fällen durch das Auftreten von Elektronenleitung bedingt zu sein scheint[1]. Eine solche Erklärung kommt jedoch bei meinen Versuchen nicht in Betracht, schon deshalb nicht, weil bei drei verschiedenen Jodsilberpräparaten vollkommen gleiche Resultate erhalten wurden, was kaum der Fall gewesen sein würde, wenn die Präparate irgendwelche chemische Zersetzung erlitten hätten.

Wenn man, wie oben ausgeführt, die wohlberechtigte Annahme macht, daß Dissoziation, Ionenbeweglichkeit und Molekularzustand unverändert bleiben, so erklärt sich die Zunahme des Leitvermögens ungezwungen aus der Tatsache, daß das Jodsilber beim Erstarren aus dem Schmelzflusse eine erhebliche Kontraktion erfährt; dadurch wird seine molekulare Konzentration erhöht und damit auch sein elektrolytisches Leitvermögen.

Wenn nun aber auch das reguläre Jodsilber hinsichtlich seines Leitvermögens sich ganz wie ein geschmolzenes Salz verhält, wird man doch im Zweifel sein können, ob man es deshalb zu den krystallinisch-flüssigen Substanzen zählen kann. Aus der hohen Leitfähigkeit der regulären Phase den Schluß zu ziehen, daß wir es hier mit einer Flüssigkeit zu tun haben, dürfte übereilt sein. Wie wir gesehen haben, gibt es auch andere Körper, die im festen Zustande ein hohes Leitvermögen aufweisen. Auch die regulären Jodsilberkrystalle besitzen dasselbe noch bei Temperaturen in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes, wo von einem Fließen der Krystalle nichts mehr zu bemerken ist, sondern ein wirklich starrer Körper vorliegt. Nur in der Nähe des Schmelzpunktes stehen sie in ihrer Konsistenz hart an der Grenze von flüssig und fest, zeigen aber im Gegensatz zu den wirklich krystallinen Flüssigkeiten doch wesentliche Merkmale des festen krystalli-

---

[1] Scholl, Annal. d. Phys. 16, 193 u. 417 (1904); Baedeker, Annal. d. Phys. 29, 566 (1909).

sierten Zustandes, die früher auch Lehmann bestimmten, sie zu den festen Körpern zu zählen.

Die häufig beobachtete Weichheit des Jodsilbers ist wahrscheinlich größtenteils durch die Gegenwart von Zersetzungsprodukten, Subhaloiden und anderen Silberjodverbindungen bedingt, die mit dem unzersetzten Salz besser leitende Lösungen bilden. Das Vorhandensein einer solchen Lösung, die sowohl an der Oberfläche als auch in (zuweilen sehr zahlreichen) Hohlräumen der festen Jodsilbermasse auftritt und erst bei 200° erstarrt, konnte Lehmann direkt durch Beobachtung feststellen. Auf ihre Gegenwart dürfte wohl auch das von Rodwell[1] beobachtete Zusammenbacken der zerriebenen Jodsilberkrystalle bei höherer Temperatur sowie auch der häufig viel zu niedrig gefundene Schmelzpunkt zurückzuführen sein. Die Bildung einer solchen Lösung läßt sich aus der außerordentlichen Empfindlichkeit des Jodsilbers gegen mancherlei Einflüsse, namentlich gegen das Licht, erklären. Wenn aber das Jodsilber unter vollständigem Lichtabschluß und sorgfältiger Fernhaltung auch kleiner Spuren organischer Substanz oder anderer Verunreinigungen dargestellt war, so besitzt nach meinen Beobachtungen die aus dem Schmelzfluß erhaltene Krystallmasse auch dicht vor dem Schmelzpunkt nicht einen so hohen Grad von Plastizität, daß man sie als flüssig im gewöhnlichen Sinne des Wortes bezeichnen könnte.

Besonders auffallend ist die Tatsache, daß ein zweifellos krystallisierter Körper, wie ihn das Jodsilber darstellt, ein so hohes Leitvermögen aufweist. Dieses läßt sich, wie wir gesehen haben, auf andere Weise erklären ohne die Annahme, daß wir es hier mit einer Flüssigkeit zu tun haben. Man wäre demnach wohl auch berechtigt, die reguläre, bisher für flüssig gehaltene Form des Jodsilbers als krystallinisch-fest anzusprechen.

---

[1] Chem. News 30, 289 (1874).

Zum Schluß möge noch darauf hingewiesen sein, daß im schmelzflüssigen Zustande durchgängig die Chloride die Elektrizität besser leiten als die Bromide und diese wieder besser als Jodide. Dasselbe ist auch bei den Kalium- und Natriumsalzen beobachtet worden. Es scheint sich hier also um eine allgemein gültige Regelmäßigkeit zu handeln. In der festen Phase ist das nicht mehr durchgängig der Fall. Je nach der Temperatur ist die Reihenfolge der Halogenide in der Leitfähigkeit verschieden. Wie die Figuren zeigen, finden bei bestimmten Temperaturen Ueberkreuzungen der Leitfähigkeitskurven statt.

V. Zusammenfassung.

Die Silber- und Thallohaloide wurden in der festen und flüssigen Phase und die Cadmiumhaloide im geschmolzenen Zustande auf ihr elektrisches Leitvermögen untersucht.

Die untersuchten Salze zeigen mit Ausnahme des Jodsilbers einen Verlauf der Leitfähigkeitskurve, wie er für krystallinisch erstarrende Salze charakteristisch ist. In der festen Phase wird innerhalb des gemessenen Temperaturgebietes von einer Umwandlung in keinem Falle etwas bemerkbar. Krystallinisch-flüssige Phasen sind bei diesen Salzen nach den Leitfähigkeitsmessungen nicht vorhanden.

Das Silberjodid zeigt am Erstarrungspunkt eine sprunghafte Erhöhung der Leitfähigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten. Die reguläre Phase verhält sich hinsichtlich ihres Leitvermögens ganz ähnlich wie ein schmelzflüssiges Salz. Am Umwandlungspunkt findet ein großer Diskontinuitätssprung in der Leitfähigkeit statt. Die hohe Leitfähigkeit des regulären Jodsilbers wird erklärt durch die Annahme gleicher Dissoziation, Ionenbeweglichkeit und des gleichen Molekularzustandes wie im Schmelzflusse, die sprunghafte Erhöhung am Erstarrungspunkt durch die Zunahme der Ionenkonzentration bei der unter starker Kontraktion erfolgenden Erstarrung.

Die Widerstandsmessungen gestatteten eine genaue Bestimmung der Schmelz- bezw. Umwandlungspunkte der untersuchten Salze.

Die Chloride leiten im Schmelzflusse den Strom besser als die Bromide und diese wieder besser als die Jodide, im festen Zustande dagegen ist die Reihenfolge der Salze je nach dem Temperaturgebiet verschieden.

Die vorstehenden Untersuchungen sind in der Physikalisch-chemischen Abteilung des hiesigen Chemischen Instituts unter Leitung ihres Vorstehers Herrn Professor Dr. Tubandt ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern in der Chemie, dem Direktor des Chemischen Instituts Herrn Professor Dr. Vorländer und Herrn Professor Dr. Tubandt, für die unermüdliche Förderung in meinem Wissen und für das mir stets erwiesene Wohlwollen, besonders aber noch Herrn Professor Tubandt für die äußerst rege und liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung und Abfassung der vorliegenden Arbeit meinen tiefempfundenen Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Am 29. Dezember 1884 bin ich, Erich Lorenz, evangel. Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, zu Koberwitz, Kreis Breslau, als Sohn des dortigen Grundstückbesitzers Hermann Lorenz geboren. Bis zum 10. Lebensjahre besuchte ich die Schule in Koberwitz, darauf die Gymnasien zu Glogau, Breslau und Strehlen, wo ich am 19. März 1906 das Reifezeugnis erhielt. Dann studierte ich an den Universitäten Marburg, Berlin, München und Halle Naturwissenschaften und Mathematik. Außerdem hörte ich philosophische, pädagogische und andere Vorlesungen allgemein bildenden Inhalts, als Hospitant der Technischen Hochschule in München auch technische Vorlesungen. In Halle widmete ich mich besonders dem Studium der Chemie. Nach bestandenem Verbandsexamen am 12. Mai 1910 arbeitete ich im Organischen Laboratorium und begann im Februar 1911 in der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Institus die vorliegende Promotionsarbeit, die ich im Mai 1912 beendigte. Das Rigorosum bestand ich am 16. Dezember 1912. Im März, April und August 1910 arbeitete ich im Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.